第 28 卷　第 4 期
2016年 7 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28　No.4
Jul.　2016

纯铜的室内加速腐蚀与室外暴晒的相关性研究

梁永纯[1]　聂 铭[1]　钟万里[1]　林介东[1]　董重里[1]　马元泰[2]　李 瑛[2]

1. 广东电网有限责任公司电力科学研究院 广州 510000;
2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要:利用失重法研究了纯铜在室内中性盐雾环境下的腐蚀动力学规律,结合灰度关联分析方法探讨了与户外环境下暴晒结果的相关性。结果表明,在室内和户外两种环境下,纯铜的腐蚀动力学均遵循幂函数定律;室内加速环境下纯铜的动力学规律与污染程度轻的乡村大气暴晒结果的相关性不好,而与海洋大气和工业大气暴晒结果则具有较好的相关性。最后,利用灰度分析方法建立了纯铜在户外大气环境下的寿命预测模型。

关键词:中性盐雾　纯铜　寿命预测

中图分类号:TG172　　**文献标识码:**A　　**文章编号:**1002-6495(2016)04-0337-04

Correlation Between Indoor-accelerated Corrosion Test and Outdoor-exposure for Pure Copper

LIANG Yongchun[1], NIE Ming[1], ZHONG Wanli[1], LIN Jiedong[1], DONG Chongli[1], MA Yuantai[2], LI Ying[2]

1. Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Corporation, Guangzhou 510000, China;
2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract: The natural salt spray (NSS) induced corrosion of pure copper was investigated by weight loss measurement. The correlation of the indoor accelerated corrosion and the outdoor exposure was studied with Grey correlation method. The results show that the corrosion kinetics of pure copper in the two environments follows the exponential function. The corrosion kinetics of the indoor accelerated test does not agree with those in rural environment with low pollutants, however, it presents better relativity with those acquired from the marine and industrial atmospheres. Then a prediction model for the corrosion of outdoor exposure of pure copper in various atmospheres was established by Grey correlation method.

Key words: natural salt spray, pure copper, life prediction

1 前言

纯铜具有优良的导电性能,是电网系统中应用最广泛的金属之一,电网中的纯铜构件及铜镀层长期在各种大气环境下服役,受风吹日晒、雨水侵蚀等各种恶劣环境的作用,会遭受不同程度的腐蚀,这将对输电网络的安全运行构成重大威胁。因此,如何准确预测纯铜及其镀层在大气环境下的腐蚀程度及服役寿命,一直是电网工作者迫切需要解决的问题。大气环境下的实地暴晒和室内加速腐蚀模拟两种方法都可以对纯铜及其镀层的服役寿命做出预测,其中,通过实地暴晒获取的实验数据真实可靠,能够准确地反映出纯铜及其镀层真实的腐蚀程度,并且暴晒周期越长,实验结果越可靠,但过长的实验周期难以满足电网建设的实际需求;而室内加速腐

定稿日期:2015-10-28
基金项目:广东电网公司项目 (K-GD2013-0498002-001) 资助
作者简介:梁永纯,男,1978年生,博士,高级工程师
通讯作者:马元泰,E-amil:ytma@imr.ac.cn,研究方向为金属材料腐蚀与防护
DOI:10.11903/1002.6495.2015.314

蚀模拟方法则是模拟真实大气环境的某一个或多个影响因素，通过加速试验达到预测纯铜及其镀层服役寿命的目的，极大地缩短了实验周期，可以满足电网建设的实际需求，但要求室内加速模拟与实地暴晒具有良好的相关性。

当前，主要的室内加速模拟试验包括盐雾实验[1]、湿热实验[2,3]、复合实验[4]以及周浸实验等[5,6]，室内加速模拟试验必须具备模拟性、加速性和可重复性，其与户外暴晒试验的相关性是当前研究热点，定量评价相关性的方法包括灰色关联分析和加速因子等[7,8]。其中，盐雾实验通过模拟导致材料腐蚀的主要因素为Cl^-，从而达到加速腐蚀的目的，具有加速性好，短期内可以得到腐蚀数据的优点。因此，本文选择盐雾实验作为加速模拟环境，研究了纯铜在此环境下的腐蚀动力学规律，分析了室内加速环境与不同实地暴晒环境下纯铜腐蚀动力学的相关性，并建立了纯铜在各种大气环境下的寿命预测模型。

2 实验方法

T2纯铜 (纯度大于99.95%) 切割成50 mm×50 mm×2 mm的试片，依次用400、600和800号砂纸打磨，用去离子水、酒精依此冲洗，吹分机吹干备用，试验前用千分尺测量试样的实际尺寸并用电子天平称重 (精确到0.001 g)。中性盐雾实验按照GB/T 10125-2012中规定的步骤进行，取样周期依次为4、9、15、22、30、39和49 d，试样取出后用除锈液清洗除锈，去离子水清洗吹干后，用电子天平称重，计算试样的腐蚀失重。除锈步骤：用54 mL硫酸 (H_2SO_4，ρ=1.84 g/mL) 加蒸馏水制成1000 mL溶液，加热溶液温度至40~50 ℃，并用氮气除氧，将带锈试样清洗1~3 min，处理前，去除疏松的腐蚀产物，以减少铜再沉积在试样表面。

本文选择在万宁 (WN)、武汉 (WH)、青岛 (QD)、琼海 (QH)、广州 (GZ)、北京 (BJ) 和江津 (JJ) 等7个典型气候区域[9]实地暴晒结果作为研究对象，探讨与室内模拟加速腐蚀试验的相关性，最终利用室内模拟加速试验建立寿命预测模型。

3 结果与讨论

3.1 盐雾环境下纯铜的动力学规律

金属在大气环境的腐蚀动力学一般遵循幂函数规律[9]：

$$D = At^n \tag{1}$$

其中，D是腐蚀失重 ($g\cdot m^{-2}$)；t是暴露时间 (a)；A和n是常数。A值的大小体现了金属的腐蚀敏感性，与大气环境参数密切相关。n值的大小则反应腐蚀动力学的特征，当n<1时，随着时间的延长腐蚀速率下降，腐蚀过程是一个阻化过程；n值越小则阻化的效果越大；当n>1时，随着时间的延长腐蚀速率上升，腐蚀过程是一个加速过程；n值越大则加速的效果越大[10]。因此，利用幂函数对纯铜在中性盐雾环境下的腐蚀失重曲线 (图1) 进行拟合，结果显示，纯铜在中性盐雾环境下的动力学也遵循幂函数定律，这说明户内户外两种环境下纯铜的腐蚀规律相同，且中性盐雾环境下n值 (0.75) 大于所有户外环境 (WN为0.68，WH为0.73，QD为0.43，QH为0.33，GZ为0.53，BJ为0.50，JJ为0.54)，意味着中性盐雾环境具有很好的加速性。

3.2 室内外相关性分析

室内模拟加速腐蚀实验和户外暴露试验的相关性是否一致是建立腐蚀寿命预测模型的必要条件。一般通过灰色联度分析方法量化室内模拟加速实验与大气暴露实验的相关性。依据灰色系统理论，不同数据列X_1，X_2，X_3•••与参考数据列X_0之间的灰关联度γ可以描述两个统计量的关联程度：

Y_i: $y=x_i/x_{i平均}$

$$\gamma = \sum \frac{\mathrm{minmin}(y_0 - y_i) + \rho \mathrm{maxmax}(y_0 - y_i)}{(y_0 - y_i) + \rho \mathrm{maxmax}(y_0 - y_i)}/n \tag{2}$$

其中：ρ为分辨率，一般取0.5，minmin(y_0-y_i) 和max-max(y_0-y_i) 分别为两级最小差。关联度γ>0.6时该序列具有较好的关联性，γ值越大的序列关联度越大。

结合室内外实验的当量折算关系，分别取WN，WH，QD，QH，GZ，BJ和JJ等7个地区的大气暴露实验0.5、1、2、3和4 a的腐蚀失重数据作为对比数据，分别对应数列X_1~X_7，中性盐雾实验数据作为参比数列X_{nss}，纯铜的失重数据用盐雾试验拟合后的动力学曲线得到，具体时间为22、39、90、100和135 d。表1~3分别为灰关联的计算过程数据。从两种环境

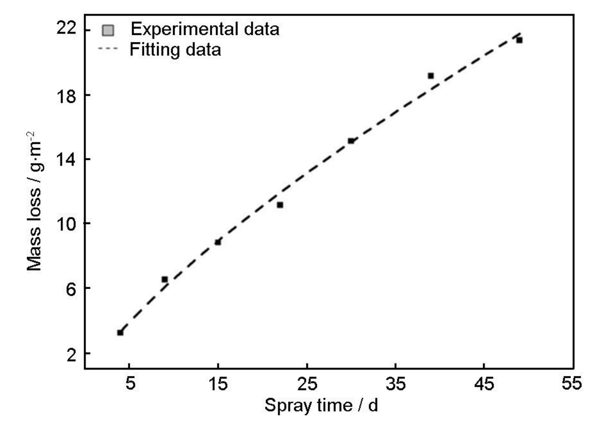


图1 纯铜在中性盐雾环境下的腐蚀失重曲线

Fig.1 Mass loss curve of pure copper in natural slat spray condition



表1 两种环境下腐蚀失重的统计量

Table 1 Statistical magnitude of corrosion mass loss

Test time	X_{nss}	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7
22 d (0.5 a)	11.18	11.23	10.25	19.29	20.68	18.71	10.61	26.83
39 d (1 a)	19.167	18.00	17.00	26.00	26.00	27.00	15.00	39.00
90 d (2 a)	34.48	28.84	28.20	35.02	32.68	38.99	21.21	56.71
100 d (3 a)	37.31	37.99	37.91	41.70	37.49	48.33	25.98	70.59
135 d (4 a)	46.73	46.21	46.77	47.19	41.08	56.29	30.00	82.45

表2 两种环境下腐蚀失重的预处理结果

Table 2 Statistical magnitude of corrosion mass loss

Test time	Y_{nss}	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7
22 d (0.5 a)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
39 d (1 a)	1.71	1.60	1.65	1.34	1.25	1.44	1.41	1.45
90 d (2 a)	3.08	2.56	2.75	1.81	1.58	2.08	1.99	2.11
100 d (3 a)	3.33	3.38	3.69	2.16	1.81	2.58	2.44	2.63
135 d (4 a)	4.17	4.11	4.56	2.44	1.98	3.00	2.82	3.07

表3 室内外试验的灰关联度γ

Table 3 Grey correlation of atmospheric exposure tests and accelerated tests

Grey correlation	WN	WH	QD	QH	GZ	BJ	JJ
minmin (y_0-y_i)	---	---	---	0	---	---	---
maxmax (y_0-y_i)	---	---	---	2.19	---	---	---
NSS	0.90	0.84	0.62	0.58	0.68	0.66	0.69

下的关联结果可以看出,除了QH地区的关联度小于0.6以外,其它6个地区均与室内加速试验有良好的相关性,尤其是WN地区,关联度达到了0.9。

纯铜及其合金在大气环境下的腐蚀主要受到大气污染因素的影响,其次是气候因素的影响,在海洋大气环境下污染源主要是Cl^-,在工业大气环境下污染源则是SO_2、NH_3等酸性气体,而在乡村大气环境下,纯铜及其合金的腐蚀则主要受到气候因素如温度、相对湿度等的影响[5]。中性盐雾实验的加速参数有3个,分别为温度35 ℃、相对湿度100%、Cl^-浓度50 g/L。对比同属于海洋性气候的WN、GZ和QD的气候特点,WN地区的年均温度、润湿时间和氯离子沉积量均远大于QD和GZ,在某些月份,WN地区的温度甚至超过了35 ℃,中性盐雾环境与WN地区更为接近,呈现出最佳的相关性;对于同属于工业环境的WH、BJ和JJ来说,主要污染源是酸性气体,而盐雾实验模拟的污染源是Cl^-,导致这3个地区的暴晒结果与中性盐雾的实验结果相关性降低,但同时盐雾实验对气候因素如温度和相对湿度也进行了加速,所以这3个地区与中性盐雾环境的相关性均大于0.6;QH属于典型的乡村大气环境,影响腐蚀的主要因素是温度和相对湿度等气候参数,缺少加速腐蚀的污染源,故与中性盐雾环境的相关性较低。

从以上分析可知,除了乡村大气环境的QH,其余6个地区的实地暴晒和中性盐雾结果均具有良好的相关性,可以利用室内加速实验对实地环境中纯铜的腐蚀寿命进行预测。

3.3 寿命预测模型

以万宁地区为例,利用盐雾实验结果来建立纯铜的腐蚀寿命预测模型。盐雾环境下纯铜的腐蚀动力学方程为$D_{nss}=1.18T_{nss}^{0.75}$,WN地区的腐蚀动力学方程为$D_{WN}=18t_{WN}^{0.68}$,当盐雾环境下的腐蚀失重与户外大气环境下的腐蚀失重相同时,有:

$$D_{nss}=1.18T_{nss}0.75=D_{WN}=18t_{WN}^{0.68} \qquad (3)$$

整理后得:

$$T_{nss}=11.9t_{WN}^{0.91} \qquad (4)$$

采用同样的计算方法可以得到其它地区的寿命预测模型:T_{nss}=13.3$t_{WH}^{0.97}$、T_{nss}=5.8$t_{QD}^{0.57}$、T_{nss}=9.2$t_{GZ}^{0.71}$、T_{nss}=5.5$t_{BJ}^{0.67}$、T_{nss}=12.4$t_{JJ}^{0.72}$。

其中,T_{nss}为盐雾时间(d),t_{WN}为实地暴晒时间(a)。

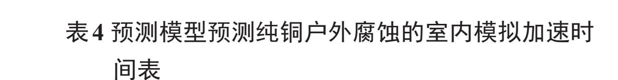


表4 预测模型预测纯铜户外腐蚀的室内模拟加速时间表

Table 4 Indoor simulated accelerated timetable of prediction model to predict corrosion of pure copper out-door condition

t_{WN} / a	Indoor simulated accelerated time / d					
	WN	WH	QD	GZ	BJ	JJ
1	12	13	4	9	6	12
3	32	38	11	20	11	27
5	51	63	15	29	16	40
10	97	124	22	47	26	65
15	140	184	27	63	34	87

按照腐蚀寿命预测模型计算了盐雾实验的加速时间，如表4所示，可以看出，不同户外环境下纯铜的暴晒时间对应不同的盐雾实验加速时间，这与纯铜在户外环境下的腐蚀动力学特征有密切关系，也即n值的大小直接影响到盐雾实验的加速时间。n值越大，表明纯铜在户外环境下遭受的腐蚀越严重，所需的室内加速时间越长，如WH；n值越小，表明纯铜的腐蚀程度较轻，所需的室内加速时间越短，如QD。本文中提出的腐蚀寿命预测模型是基于纯铜的腐蚀动力特征建立的，腐蚀动力学规律是腐蚀机理的外在反映，户外暴晒和室内加速环境下纯铜具有相同的动力学规律，必然也具有相似的腐蚀机理。因此，可以分析盐雾环境下纯铜表面腐蚀产物的成分形貌，并能得到纯铜表面导电性能的变化规律，为实际电网运行和巡检提供数据支持。

4 结论

利用失重试验研究了纯铜在中性盐雾环境下的腐蚀动力学规律，纯铜在室内加速环境下的腐蚀动力学遵循幂函数规律，呈现出加速腐蚀的特征；并与实地暴晒环境下的动力学具有良好的相关性，其中尤以WN地区最佳；利用灰度分析方法给出了不同实地环境下纯铜的寿命预测模型，并计算了不同环境下的室内模拟加速时间。

参考文献

[1] 罗兰. 盐雾试验方法探讨 [J]. 装备环境工程, 2011, 8(4): 77

[2] 黄先球, 郎丰军, 王靓. Q345钢室内加速腐蚀与大气暴露的相关性研究 [J]. 武汉工程学院学报, 2013, 25(2): 22

[3] 朱立群, 李敏伟, 刘慧丛等. 高强度钢表面镀锌、镉层加速腐蚀试验研究 [J]. 航空学报, 2006, 27(2): 342

[4] Montoya P, Dtaz I, Granizo N, et al. An study on accelerated corrosion testing of weathering steel [J]. Mater. Chem. Phys., 2013, 44: 1204

[5] 王振尧, 于国才, 韩薇. 钢的大气暴露腐蚀与室内模拟加速腐蚀的相关性 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(2): 70

[6] 田玉琬, 程学群, 李晓刚. 海洋大气腐蚀的室内模拟加速试验方法研究 [J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(8): 781

[7] 郝献超, 李晓刚, 董超芳. 不同暴露时间下不锈钢在典型地区大气腐蚀的灰色分析 [J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(5): 504

[8] 贺小帆, 刘文珽, 杨洪源. 铝合金加速腐蚀因子模型与分析 [J]. 航空材料学报, 2008, 28(3): 77

[9] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005

[10] Ma Y T, Li Y, Wang F H. The atmospheric corrosion kinetics of low carbon steel in typical polluted environment [J]. Corros. Sci., 2010, 52: 1796

